

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-058026

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

G03H 1/18

B32B 7/02

B42D 15/10

(21)Application number : 2001-241864

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.2001

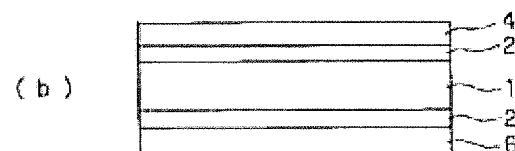
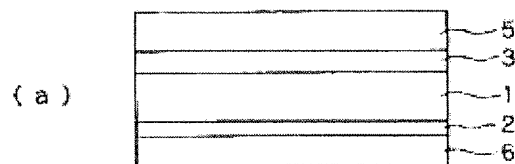
(72)Inventor : TONE TETSUYA  
UEDA KENJI

(54) FORGERY PREVENTIVE VOLUME HOLOGRAM LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a forgery preventive volume hologram laminate which can surely prevent a forgery even if a person attempts to duplicate a volume hologram based on this volume hologram laminate.

SOLUTION: The forgery preventive volume hologram laminate is a laminate with at least a transparent surface protective layer, a volume hologram layer and an adhesive layer successively laminated therein and is formed by disposing a boundary having a refractive index difference to reflect the reconstruction wavelength light of the volume hologram between the transparent surface protective layer and the volume hologram layer and/or between the volume hologram layer and the adhesive layer and specifying this refractive index difference to  $\geq 0.08$ .



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-58026

(P2003-58026A)

(43)公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 H 1/18		G 0 3 H 1/18	2 C 0 0 5
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 8
B 4 2 D 15/10	5 0 1	B 4 2 D 15/10	5 0 1 G 4 F 1 0 0 5 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2001-241864(P2001-241864)

(22)出願日 平成13年8月9日(2001.8.9)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 利根 哲也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 植田 健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100095120

弁理士 内田 亘彦 (外7名)

最終頁に続く

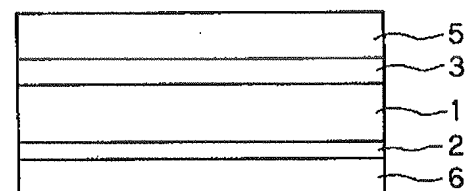
(54)【発明の名称】 偽造防止体積ホログラム積層体

## (57)【要約】

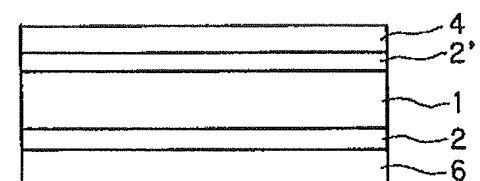
【課題】 本発明は、これをもとにして体積ホログラムを複製しようとしても、偽造を確実に防止できる偽造防止体積ホログラム積層体の提供を課題とする。

【解決手段】 本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、少なくとも透明表面保護層、体積ホログラム層、接着層の順次積層体において、前記透明表面保護層と体積ホログラム層との間および／または体積ホログラム層と接着層との間に体積ホログラムの再生波長光を反射する屈折率差を有する界面を設け、その屈折率差を0.08以上としたものである。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも透明表面保護層、体積ホログラム層、接着層の順次積層体において、前記透明表面保護層と体積ホログラム層との間および／または体積ホログラム層と接着層との間に体積ホログラムの再生波長光を反射する屈折率差を有する界面を設け、その屈折率差を 0.08 以上としたことを特徴とする偽造防止体積ホログラム積層体。

【請求項 2】 透明表面保護層が透明表面保護塗布膜であることを特徴とする請求項 1 記載の偽造防止体積ホログラム積層体。

【請求項 3】 透明表面保護層が透明表面保護フィルムであり、該透明表面保護フィルムが接着層を介して体積ホログラム層に積層されたことを特徴とする請求項 1 記載の偽造防止体積ホログラム積層体。

【請求項 4】 透明表面保護層及び／又は接着層が、粒径 300 nm 以下の微粒子を分散させた樹脂層であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 つ記載の偽造防止体積ホログラム積層体。

【請求項 5】 接着層が感熱接着剤層であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 記載のいずれか 1 つ記載の偽造防止体積ホログラム積層体。

【請求項 6】 接着層が粘着剤層であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 記載のいずれか 1 つ記載の偽造防止体積ホログラム積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、身分証明書、受検票、パスポート、証券等に添付されている写真や情報欄の表面にセキュリティ確保を目的として貼着される透明な体積ホログラムを形成するために使用される体積ホログラム転写箔または体積ホログラム転写ラベルに関し、これらの体積ホログラムをもとにした複製を不可能とする体積ホログラム転写箔または体積ホログラムラベル等の偽造防止体積ホログラム積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ホログラフィーはある表面における光波の振幅と位相の両方を記録する技術であり、この技術によって作製されたホログラムは一点から見た映像しかとらえていない通常の写真に比して、異なる角度から見た立体像を再生することが可能である。更にホログラムは製造技術が高度であり、製造装置も複雑でかつ高価であるために、ホログラム自体の偽造、変造は一般的には困難で、この偽造の困難性を利用し、証明書、証券等の偽造防止手段としての使用が試みられている。

【0003】しかしながら、体積ホログラムを原版とし複製用感材を密着させ、感材側からレーザー光を照射すれば複製が可能であり、そのため、特開平 6-138803 号公報では、体積ホログラム層の少なくとも一方の面に偏光制御層を設けることにより、偽造防止体積ホ

ログラム積層体とできることが提案されているが、偏光制御層はその存在を確認されやすいこと、また、レーザー光の偏光方向と偏光制御層の偏光方向とを調整する必要があるという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これをもとにして体積ホログラムを複製しようとしても、偽造を確実に防止できる偽造防止体積ホログラム積層体の提供を課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、少なくとも透明表面保護層、体積ホログラム層、接着層の順次積層体において、前記透明表面保護層と体積ホログラム層との間および／または体積ホログラム層と接着層との間に体積ホログラムの再生波長光を反射する屈折率差を有する界面を設け、その屈折率差を 0.08 以上としたことを特徴とする。

【0006】上記の透明表面保護層が透明表面保護塗布膜であることを特徴とする。

【0007】上記の透明表面保護層が透明表面保護フィルムであり、該透明表面保護フィルムが接着層を介して体積ホログラム層に積層されたことを特徴とする。

【0008】上記の透明表面保護層及び／又は接着層が、粒径 300 nm 以下の微粒子を分散させた樹脂層であることを特徴とする。

【0009】上記の接着層が感熱接着剤層であることを特徴とする。

【0010】上記の接着層が粘着剤層であることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】図 1 は本発明の偽造防止体積ホログラム積層体の断面図であり、図 1 (a)、(b) は、それぞれ実施態様の断面図である。図中 1 は体積ホログラム層、2、2' は接着層、3 は透明表面保護層、4 は透明表面保護フィルム、5 は基材、6 は剥離シートである。

【0012】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、図 1 (a) にあっては、体積ホログラム層 1 の一方の面に表面保護層 3 が積層され、他方の面には接着剤層 2 が積層された構造を有する。また、図 1 (b) にあっては、体積ホログラム層 1 の一方の面に接着剤層 2' を介して透明表面保護フィルム 4 が積層され、他方の面には接着剤層 2 が積層された構造を有する。なお、図 1

(a)、(b) にあって、剥離シート 6 は、接着剤層を保護するためのもので、必要に応じて設けられ、偽造防止体積ホログラム積層体は、剥離シート 6 を剥離してからその接着剤層側から被着体上に適用される。

【0013】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、透明表面保護層 3 と体積ホログラム層 1 との界面を体積ホログラムの再生波長光を反射する屈折率差を有す

る界面とし、その屈折率差を0.08以上、好ましくは0.12以上とするとよく、屈折率差の最大値としては2.0程度である（以下、この屈折率差の範囲を所定の屈折率差という）。

【0014】図1(a)に示される偽造防止体積ホログラム積層体を例として説明すると、体積ホログラム層1と透明表面保護層3との界面をホログラムの再生波長光を反射する特定の屈折率差を有する界面とするものである。表面保護層を透明とするので自然光によるホログラム像の観察は可能であるが、偽造防止体積ホログラム積層体を原版とし、その表面保護層表面に複製用感光材料を配置して、再生波長であるレーザー光を複製用感光材料側から照射して原版における体積ホログラムを複製用感光材料に複製しようとする、再生波長光が体積ホログラム層中に入射する際に、表面保護層と体積ホログラム層間の界面において反射光を生じ、入射光との干渉により複製用感光材料に不要な干渉縞を記録させることができ、さらに複製用感光材料に記録されるホログラム像を暗くできるので、きれいに複製できず、偽造防止を可能とする。

【0015】表面保護層と体積ホログラム層間の界面における屈折率差が所定の屈折率差より小さいと、不要な\*

使用装置：多波長アップ屈折率計DR-2M（アタゴ社製）

干渉フィルター：486nm

中間液：モノプロモナフタレン、 $n_{25} = 1.657$ （波長587nm）

硝材：オハラ製S-LAL14、 $n_{25} = 1.6968$ （波長587nm）

サイズ 20×8×3mm

加工：20×8 1面 一般光学研磨（測定面）

8×3 1面 研磨（表面粗さ6.3μmRa以下、採光面）

4角0.5C 全周 0.3C面取り

本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、図1

(a)、(b)のそれぞれの態様において、体積ホログラム転写箔とする場合と体積ホログラム転写ラベルとする場合とがある。図1(a)、(b)のそれぞれの態様が体積ホログラム転写箔とする場合には、図1(a)、(b)における接着層2、また、接着層2'を感熱接着剤層とするものである。

【0020】体積ホログラム層1は、物体光と参照光との干渉光を干渉縞の間隔よりも十分に厚い感光材料に体積ホログラムを記録したもので、干渉縞の3次元構造がそのまま記録されたものである。この体積ホログラムを形成するには、体積ホログラム形成用材料層に、直接、物体光と参照光との干渉光を記録するか、あるいは、体積ホログラムの原版を密着露光することにより複製して得るものであり、工業的には後者の方法による。

【0021】一般に、ホログラム形成用材料としては、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料が挙げられるが、本発明における体積ホログラムとしては、生産の効率上、(1)バインダー樹脂、光重合可能な化合

\*干渉縞像を形成できず、明瞭なホログラム像が複製するために偽造防止に資することができない。

【0016】また、表面保護層と体積ホログラム層間の界面における屈折率差が所定の屈折率差より小さい場合でも、体積ホログラム層と接着層間の界面において所定の屈折率差を有する界面を形成しておき、体積ホログラム層の透過光を反射させることにより、同様の作用効果を生じさせることができる。さらに、表面保護層と体積ホログラム層間の界面および体積ホログラム層と接着層間の界面の両者いずれにおいても所定の屈折率差を有する界面を形成しておいてもよい。

【0017】また、図1(b)の場合には、体積ホログラム層1と透明表面保護フィルム5との間に、体積ホログラムの再生波長光を反射する所定の屈折率差を有する界面を設けるものとするものである。その界面は体積ホログラム層1と接着剤層2'との界面でもよく、透明表面保護フィルム4と接着剤層2'との界面でもよい。

【0018】本発明における屈折率は、JISK7142（プラスチックの屈折率測定方法）に準拠する下記の装置で測定されるものである。

【0019】

物、光重合開始剤及び増感色素からなる感光性材料、

(2)カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、特定波長の光に感光してラジカル重合性化合物を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び上記特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光してカチオン重合性化合物を重合させる光カチオン重合開始剤系からなる感光性材料、が挙げられる。

【0022】(1)の感光性材料におけるバインダー樹脂としては、ポリ(メタ)アクリルエステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物等、また、アクリル酸、アクリル酸エステル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられ、また、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのバインダー

樹脂は、好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものであることが好ましい。

【0023】光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、およびそれらの混合物が一例として挙げられ、例えば、不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

【0024】不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸等があり、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等があり、メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート等があり、イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート等があり、クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート等があり、イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート等がある。また、マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート等がある。ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート等が挙げられ、また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

【0025】開始剤系における光重合開始剤としては、1, 3-ジ(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される。

【0026】光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点からホログラム記録後に分解処理されるものが好ましい。例えば、有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより、容易に分解されるので好ましい。

【0027】増感色素としては、350~600nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケ

トクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。なお、350nm以下、または600nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素があってもよい。

【0028】バインダー樹脂、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素における配合比としては、光重合可能な化合物はバインダー樹脂100重量部に対して10重量部~1000重量部、好ましくは10重量部~100重量部の割合で使用される。光重合開始剤はバインダー樹脂100重量部に対して1重量部~10重量部、好ましくは5重量部~10重量部の割合で使用される。増感色素はバインダー樹脂100重量部に対して0.01重量部~1重量部、好ましくは0.01重量部~0.5重量部の割合で使用される。

【0029】体積ホログラム形成用材料の他成分としては、例えば、可塑剤、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0030】(1)の感光材料は、アセトン、メチルエチルケトン等の溶剤を使用し、固形分15~25重量%の塗布液とされ、支持フィルムが枚葉(1枚毎のシート)の状態であれば、バーコート、スピコート、又はディッピング等により塗布形成される。また、支持フィルムがロール状の長尺の状態で塗布するのであれば、グラビアコート、ロールコート、ダイコート、又はコンマコート等により塗布を行なうとよい。体積ホログラム形成層は、塗布液に合わせた乾燥ないし硬化の手段を用いて固化させる。このようにして得られる体積ホログラム形成材料層の厚みは、0.1μm~50μm、好ましくは5μm~20μmであり、必要に応じて保護フィルムが貼着される。このような体積ホログラム形成材料層としては、例えばデュボン社製「オムニデックス801」を利用することができる。

【0031】(1)の感光材料は、2光束のレーザー光、例えばアルゴンイオンレーザー(波長514.5nm)、クリプトンイオンレーザー(波長647nm)等を使用して干渉縞を記録するか、物体光と参照光との干渉光を記録するか、あるいは、保護フィルムを剥がしてから、体積ホログラム形成用材料層に体積ホログラムの原版を密着し、体積ホログラム形成材料層側からアルゴンレーザー(波長514.5nm)を入射し、原版からの反射光と入射した光の干渉縞を記録して体積ホログラムの情報を与える。その後、加熱処理、例えば、100℃で10分の加熱により、光重合可能な化合物を拡散移動させる工程、また、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から、0.1~10,000mJ/cm<sup>2</sup>、好ま

しくは、 $10 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線照射により光重合開始剤を分解する工程により安定な体積ホログラム層とされる。

【0032】次に、(2)の体積ホログラム記録用感光材料は、室温で液状であるカチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、特定波長の光に感光してラジカル重合性化合物を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び上記特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光してカチオン重合性化合物を重合させる光カチオン重合開始剤系からなる。

【0033】この感光材料は、支持体上に塗布された後、光ラジカル重合開始剤系が感光するレーザー光等の光を照射し、次いで光カチオン重合開始剤系が感光する上記レーザー光等の光とは別の波長の光を照射することによりホログラム記録される。レーザー光等の光の照射

(以下、第1露光)によってラジカル重合性化合物を重合させた後、カチオン重合性化合物は、その次に行う全面露光(以下、後露光)によって組成物中の光カチオン重合開始剤系を分解させて発生するブレンステッド酸あるいはルイス酸によってカチオン重合するものである。

【0034】カチオン重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物の重合が終始比較的低粘度の組成物中で行なわれる様に室温液状のものが用いられる。そのようなカチオン重合性化合物としてはジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が例示される。

【0035】また、ラジカル重合性化合物は、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するものが好ましい。また、ラジカル重合性化合物の平均屈折率は上記カチオン重合性化合物のそれよりも大きく、好ましくは0.02以上大きいとよく、小さいと屈折率変動が不十分となり好ましくない。ラジカル重合性化合物としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、2-プロモスチレン、フェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2,3-ナフタレンジカルボン酸(アクリロキシエチル)モノエステル、メチルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 $\beta$ -アクリロキシエチルハイドロゲンフタレート等が例示される。

【0036】光ラジカル重合開始剤系は、ホログラム作製のための第1露光によって活性ラジカルを生成し、その活性ラジカルがラジカル重合性化合物を重合させる開始剤系であればよく、また、一般に光を吸収する成分である増感剤と活性ラジカル発生化合物や酸発生化合物を

組み合わせて用いてもよい。光ラジカル重合開始剤系における増感剤は可視レーザー光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、無色透明ホログラムとする場合にはシアニン系色素が好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解しやすいため、本発明における後露光、または室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することによりホログラム中の色素が分解されて可視域に吸収を持たなくなり、無色透明なホログラムが得られる。シアニン系色素の具体例として

10 は、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-9-エチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、アンヒドロ-3-カルボキシメチル-3',9-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩等が例示される。

【0037】シアニン系色素と組み合わせて用いてもよい活性ラジカル発生化合物としては、ジアリールヨードニウム塩類、あるいは2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類が挙げられる。高い感光性が必要なときは、ジアリールヨードニウム塩類の使用が特に好ましい。上記ジアリールヨードニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム等が例示され、また、2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン類の具体例としては、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等が例示される。

30 【0038】光カチオン重合開始剤系は、第1露光に対しては低感光性で、第1露光とは異なる波長の光を照射する後露光に感光してブレンステッド酸、あるいはルイス酸を発生し、カチオン重合性化合物を重合させるような開始剤系とするとよく、第1露光の間はカチオン重合性化合物を重合させないものが特に好ましい。光カチオン重合開始剤系としては、例えばジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類あるいは鉄アレニ錯体類等を挙げることができる。ジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては、光ラジカル重合開始剤系で示したヨードニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネートおよびヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。トリアリールスルホニウム塩類で好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウム、4-ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム等が挙げられる。

【0039】感光性組成物には、必要に応じてバインダー樹脂、熱重合防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、着色剤などを併用してよい。バインダー樹脂は、ホログラム形成前の組成物の成膜性、膜厚の均一性を改善する場合や、レーザー光等の光の照射による重合で形成

された干渉縞を後露光までの間、安定に存在させるために使用される。バインダー樹脂は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性組成物と相溶性のよいものであれば良く、その具体例としては塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニルなどが挙げられる。バインダー樹脂は、その側鎖または主鎖にカチオン重合性基などの反応性を有していても良い。

【0040】感光性組成物の組成に於いて、組成物全重量に対してカチオン重合性化合物は2~70重量%、好ましくは10~50重量%、ラジカル重合性化合物は30~90重量%、好ましくは40~70重量%、光ラジカル重合開始剤系は0.3~8重量%、好ましくは1~5重量%及び光カチオン重合開始剤系は0.3~8重量%、好ましくは1~5重量%とするとよい。

【0041】感光性組成物は、必須成分および任意成分をそのまま、もしくは必要に応じてメチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒と配合し、冷暗所にて例えば高速攪拌機を使用して混合することにより調製される。

【0042】感光性組成物からなる記録層は、上記感光性組成物を(1)の感光材料と同様の塗布法で塗布し、必要に応じて乾燥して形成することができる。塗布量は適宜選択されるが、例えば乾燥後膜厚が1 $\mu$ m~50 $\mu$ mである。

【0043】(2)の感光材料による記録層は、通常のプログラフィー露光装置によってレーザー光等の光(例えば波長300~1200nm)を使用し、ラジカル重合性化合物を重合させてその内部に干渉縞が記録される。この段階で、記録された干渉縞による回折光が得られホログラムが形成されるが、未反応のまま残っているカチオン重合性化合物を更に重合させるために、後露光として光カチオン重合開始剤系の感光する光(例えば波長200~700nm)を全面照射してホログラムを形成するとよい。なお、後露光の前に記録層を熱や赤外線等で処理することで回折効率、回折光のピーク波長、半値巾などを変化させることもできる。

【0044】体積ホログラム転写箔は、被着体に熱圧転写により体積ホログラム層を転写するものである。ホログラム記録に対する熱圧転写による影響を少なくするには、上記(1)の感光材料を使用することも可能ではあるが、耐熱性の観点からは(2)の感光材料を使用するのが好ましい。

【0045】また、上述の(1)、(2)の感光材料を記録層とする場合、得られる体積ホログラム層の屈折率

は1.4~1.6の範囲のものが得られる。

【0046】次に、図1(a)において、体積ホログラム層1の一方の面に設けられる透明表面保護層3について説明する。透明表面保護層としては、ポリメチルメタクリレート等のメタクリル系樹脂を主バインダーとし、ハードコート性、印字性、スリップ性等を付与するために各種添加剤を適宜含有する。バインダーとしては、その他、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコン樹脂、塩化ゴム、カゼイン等が例示される。また、添加剤としては、各種界面活性剤、ワックス、金属化合物のうち1種または2種以上の混合物が添加され、体積ホログラムの再生波長光を反射する所定の屈折率差を有する界面とするために、その屈折率が調整される。表面保護用塗布膜は有機溶剤でインキ化し、基材5上に塗布等の方法によって形成されるとよく、その厚みは表面保護性を考慮すると0.1 $\mu$ m~3 $\mu$ mが好ましい。

【0047】また、透明表面保護層を電離放射線硬化型樹脂を用いて形成してもよく、基材上に塗布形成され、硬化された後、体積ホログラム層上への転写に際しては体積ホログラム層におけるタック性を利用して接着させるとよい。電離放射線硬化型樹脂には、電子線硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂があり、後者の紫外線硬化型樹脂は光重合開始剤および増感剤を含有することを除いて、前者の電子線硬化型樹脂と成分的には同様である。電離放射線硬化型樹脂は、一般的には皮膜形成成分としてその構造中にラジカル重合性の活性基を有するモノマー、オリゴマー、またはポリマーを主成分とするもので、モノマーとしては(メタ)アクリル酸エステル等の誘導体等、また、オリゴマー、ポリマーとしてはウレタンアクリレートやポリエステルアクリレート等が例示される。紫外線硬化型樹脂とするには、上記のラジカル重合性の活性基を有するモノマー等に光重合開始剤としてアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、また光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を添加した組成物とする。硬化方法としては、例えば電子線照射の場合にはコックロフトワルトン型等の電子線加速機を使用し50~1000KeV、好ましくは100~300KeVの電子線を0.1~100Mrad、好ましくは1~10Mrad照射することにより行われ、また、紫外線照射の場合には、超高圧水銀灯等の光源から発せられる紫外線を0.1~10000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~1000mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより行うとよい。

【0048】透明表面保護層は体積ホログラム層と所定の屈折率差となるように、組成等を調整して形成するとよく、例えば、適宜の屈折率を有するバインダー樹脂を

使用するか、また、体積ホログラムの再生波長光以下の粒径、例えば平均粒径 300 nm 以下の微粒子を添加することにより、透明性の維持とともに、体積ホログラム層と所定の屈折率差となるようにその屈折率が調整されるとよい。例えば、透明表面保護層の屈折率を高めるには、高屈折率の  $\text{TiO}_2$ （屈折率 2.3~2.7）、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.87）、 $\text{La}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.95）、 $\text{ZrO}_2$ （屈折率 2.05）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （屈折率 1.63）等の微粒子を添加するとよい。また、屈折率を低めるには、低い屈折率を有する  $\text{LiF}$ （屈折率 1.4）、 $\text{MgF}_2$ （屈折率 1.4）、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ （屈折率 1.4）、 $\text{AlF}_3$ （屈折率 1.4）、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ （屈折率 1.33）、 $\text{SiO}_x$ （ $1.5 \leq x \leq 2.0$ 、屈折率 1.35~1.48）等の無機微粒子や有機樹脂微粒子を添加するとよい。その添加割合は、バインダー樹脂に対して 1 重量%~80 重量%の割合であり、多過ぎると塗液の造膜性が低下し、塗膜形成が困難となるので好ましくない。

【0049】次に、基材 5 は、体積ホログラム転写箔が被着体に転写された後、剥離されるものであるが、その積層面を離型処理するか、または、透明表面保護層 3 における離型性を利用して剥離されるとよい。

【0050】基材としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム等が例示される。膜厚は  $2 \mu\text{m}$ ~ $200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \mu\text{m}$ ~ $50 \mu\text{m}$  である。基材にはカーボンブラック等の隠蔽性顔料を練り込んだ不透明性フィルムとするとよく、これにより、使用時までホログラム層を保護することができると共に基材の剥がし忘れを防止できる。

【0051】次に、体積ホログラム層の他面に積層される感熱接着剤層 2 について説明する。感熱接着剤層 2 は、ホログラム層 1 を被着体と感熱接着させる機能を有し、所謂ヒートシール剤が使用されて形成される。

【0052】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体にあつては、体積ホログラム層に入射する再生波長光の 1 部は体積ホログラム層で回折され、その他の再生波長光は感熱接着剤層 2 に到達するので、上述のごとく、体積ホログラム層と感熱接着剤層により形成される界面にあつても、好ましくは再生波長光を反射する所定の屈折率差を有する界面とするとよい。

【0053】感熱接着剤層 2 は、体積ホログラム層と相違する屈折率を有する感熱接着剤を使用するか、また、

体積ホログラムの再生波長光以下の粒径、例えば平均粒径 300 nm 以下の微粒子を添加してその屈折率を調整するとよく、微粒子としては透明表面保護層の項で記載した屈折率を高める微粒子や屈折率を低める微粒子を同様に添加するとよい。その添加割合は、感熱接着剤層に対して 1 重量%~80 重量%の割合であり、多過ぎると被着体との接着性が低下するので好ましくない。

【0054】感熱接着剤としては、例えばエチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレンーイソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、SBS、SIS、SEBS、SEPS 等の熱可塑性エラストマー、または、反応ホットメルト系樹脂を使用することができ、被着体との接着性の観点から適宜選択されるとよい。

【0055】被着体としてはポリ塩化ビニルシート、ポリスチレンシート、PET シート、上質紙等が例示されるが、これら被着体との接着性の観点からは、例えば三井化学（株）製「V200」（軟化点  $85^\circ\text{C}$ ）、同「EV270」（軟化点  $41^\circ\text{C}$ ）、同「V100」（軟化点  $67^\circ\text{C}$ ）、東洋モートン社製「AD1790-15」（軟化点  $80^\circ\text{C}$ ）、綜研化学社製「U206」（軟化点  $60^\circ\text{C}$ ）、中央理化学社製「EC1200」（軟化点  $75^\circ\text{C}$ ）、同「EC1700」（軟化点  $85^\circ\text{C}$ ）、同「AC3100」（軟化点  $90^\circ\text{C}$ ）、同「EC909」（軟化点  $100^\circ\text{C}$ ）、日本ポリウレタン（株）製「ニッポラン 3038」（軟化点  $135^\circ\text{C}$ ）、大日本インキ化学工業（株）製「M-720AH」、大日本インキ化学工業（株）製「A-928」、大日本インキ化学工業（株）製「A-450」、大日本インキ化学工業（株）製「A-100Z-4」等が例示される。

【0056】感熱接着剤層 2 は、離型フィルム上に水、トルエン、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解、または分散され、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により乾燥膜厚  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  に塗布形成した後、体積ホログラム層上に熱圧転写により積層されるとよい。感熱接着剤層を上記の樹脂のみから形成される場合には、その屈折率は 1.45~1.46 程度である。

【0057】感熱接着剤層 2 は、上述の樹脂のみからなる無着色透明としてもよいが、体積ホログラム層側から（1）着色された感熱接着剤層、（2）着色剤層、感熱接着剤層の順次積層体、（3）感熱接着剤層、着色剤層、感熱接着剤層の順次積層体のそれぞれの構成としてもよい。

【0058】感熱接着剤層 2 として、（1）の着色された感熱接着剤層とすることにより、ホログラム画像の背景とすることができ、コントラストの高いホログラム画



像を与えることができる。着色剤としては、顔料、染料の単独、または混合物が挙げられる。顔料としては、カーボンブラック、銅-鉄-マンガン、アニリンブラック等の黒色顔料、また、黒色以外のナフトールレッドF5RK、フタロシアニンブルー等の着色顔料、赤外線反射顔料を単独または混合して用いられる。顔料として、着色した赤外線反射顔料を使用すると、ホログラム記録層のバック層を可視光とは相違した状態に変化させることができる。また、染料としては、アシッドブラック、クロムブラック、リアテクティブブラック等の黒色染料、また、ディスパースレッド、カチオンブルー、カチオンイエロー等の染料が例示され、単独または混合して用いられる。顔料または染料は、感熱接着剤層中に1重量%~40重量%、好ましくは10重量%~30重量%含有させるとよいが、含有割合が40重量%を越えると感熱接着性が低下するので好ましくない。着色された感熱接着剤層は、O. D. 値が、1.5以上、好ましくは1.9以上であり、また、体積ホログラム層の透過光を50%以上、好ましくは80%以上吸収するものとする。これにより、コントラストに優れるホログラム画像とできる。

【0059】着色された感熱接着剤層は、顔料、染料を接着剤と共に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン等の溶媒に溶解、または分散した後、離型フィルム上にコンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により乾燥膜厚0.5 $\mu$ m~100 $\mu$ m、好ましくは1~50 $\mu$ mに塗布形成された後、体積ホログラム層上に熱圧転写して形成するとよい。

【0060】また、(2)の着色層、感熱接着剤層となる積層構成としてもよい。その際、着色層は、バインダーと着色剤とからなるインキ層とされる。バインダーは、ホログラム層、感熱接着剤層との接着性を有するものであれば格別の制限はなく、例えばポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル-酢ビ共重合樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢ビ共重合樹脂、スチレン-ブタジエン共重合樹脂、ポリアミド樹脂等が例示される。着色層における着色剤としては、上述の顔料、染料の単独、または混合物が挙げられる。顔料または染料は、着色層中に1重量%~40重量%、好ましくは10重量%~30重量%含有させることができ、着色された感熱接着剤層に比して、多量に含有させることができる。着色層は、O. D. 値が、1.5以上、好ましくは1.9以上であり、また、体積ホログラム層の透過光を50%以上、好ましくは80%以上吸収するものとする。これによりコントラストに優れるホログラム画像とできる。着色層は、顔料、染料をバインダー中に分散させインキ化した後、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター等により乾燥膜厚0.5 $\mu$ m~100 $\mu$ m、好ましくは1~50 $\mu$ mで感熱接着剤層上

に直接塗布形成するとよい。

【0061】着色層、感熱接着剤層となる積層構成の感熱接着剤層は、剥離シート6上に感熱接着剤層、着色層を順次塗布形成し、その着色層側から体積ホログラム層上に剥離シートと共に熱圧転写するとよい。

【0062】(3)の感熱接着剤層/着色層/感熱接着剤層をこの順に剥離シート6に形成したものを感熱接着剤層側からホログラム層上に剥離シートと共に一度に重ねて貼り合わせ、熱圧転写してもよい。

【0063】なお、着色層はホログラム転写箔の箔切れ性を考慮して塗工により形成したが、着色フィルムとしてもよく、この場合にはスリット等の切れ目を事前に設けておくことにより箔切れ性を持たせることができる。

【0064】上記のごとく、着色層として透過光を吸収するものとする場合には、透明表面保護層と体積ホログラム層との間に所定の屈折率差を有する界面を設けるとよい。

【0065】次に、剥離シート6としては、体積ホログラム転写箔を被着体上に適用するまでの間、感熱接着剤層を保護し、また、被着体上に適用する際には剥離されるものであり、積層表面をフッ素系離型剤、シリコン系離型剤により離型処理したポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、剥離紙等が例示され、膜厚は2 $\mu$ m~200 $\mu$ m、好ましくは10 $\mu$ m~50 $\mu$ mである。剥離シートは、透明、または、カーボンブラック等の隠蔽性顔料を練り込んだ不透明フィルムであってもよく、枚葉状、ロール状とされる。

【0066】次に、図1(b)に示す体積ホログラム転写箔について説明する。図1(b)の体積ホログラム転写箔は、図1(a)の体積ホログラム転写箔における透明表面保護層3、基材5の積層構成に代えて、感熱接着剤層2'、透明表面保護フィルム4の積層構成とするものである。

【0067】感熱接着剤層2'としては、ホログラムを観察する観点からは透明性が要求され、上述した感熱接着剤層2の項で記載したと同様の熱可塑性エラストマー、または、反応ホットメルト系樹脂が使用でき、体積ホログラム層、透明表面保護フィルムとの接着性の観点から適宜選択されるとよい。感熱接着剤層2'は、透明表面保護フィルム4上に感熱接着剤層2と同様に形成された後、体積ホログラム層上に透明表面保護フィルムと

共に熱圧転写されて積層されるとよい。

【0068】感熱接着剤層 2' と体積ホログラム層との界面は、体積ホログラムの再生波長光を反射する屈折率差を有する界面とするとよく、その屈折率差は透明表面保護層の項で説明したと同様である。感熱接着剤層 2' は、体積ホログラム層と所定の屈折率差となるように、組成等を調整して形成するとよく、例えば、適宜の屈折率差を有するバインダー樹脂を使用するか、また、上述の透明表面保護層の項で記載したように、体積ホログラムの再生波長光以下の粒径、例えば平均粒径 300 nm 以下の微粒子を添加して透明性を維持するとともに、体積ホログラム層と所定の屈折率差となるようにその屈折率を調整するとよい。その添加割合は、バインダー樹脂に対して 1 重量%~80 重量%の割合であり、多過ぎると接着性が低下するので好ましくない。

【0069】感熱接着剤層 2' 上に設けられる透明表面保護フィルム 4 は、体積ホログラム層を保護するためのものであり、その積層表面がコロナ処理、火炎処理等により易接着処理されたプラスチックフィルムとするとよく、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム等が例示され、保護フィルムの膜厚としては 2 μm~200 μm、好ましくは 10 μm~50 μm である。なお、外表面には、必要に応じてハードコート処理が施されてもよい。ハードコート処理は、例えばシリコン系、含フッ素シリコン系、メラミンアルキッド系、ウレタンーアクリレート系（紫外線硬化型）等をディッピング法、スプレー法、ロールコート法等により、膜厚 1 μm~50 μm になるよう塗布するとよい。また、表面保護フィルムのハードコート処理面には、偽造に際して例えば他のフィルムを貼着して剥離されるのを防止するために離型処理が施されてもよい。離型処理は、フッ素系離型剤、シリコン系離型剤、ステアリン酸系離型剤、ワックス系離型剤等をディッピング法、スプレー法、ロールコート法等により塗布するとよい。

【0070】また、透明表面保護フィルム、感熱接着剤層 2'、体積ホログラム層のそれぞれの界面における屈折率差は、そのいずれかが所定の屈折率差となるように設定されればよい。

【0071】次に、図 1 (a)、(b) のそれぞれの態様が体積ホログラム転写ラベルである場合について説明する。体積ホログラム転写ラベルは、上述した体積ホ

ログラム転写箔とは透明表面保護層 3、基材 5、剥離シート 6、また、屈折率差に関する事項は同様であるが、接着層 2 として粘着剤を使用して形成される点で相違する。体積ホログラム転写ラベルは粘着剤を利用してラミネートされるので、体積ホログラム層 1 における感光材料としては、体積ホログラム転写箔の項で説明した

(1)、(2) の感光材料のいずれも好適に使用できる。

【0072】図 1 (a) における粘着剤層 2 としては、感熱接着剤層 2 の項で説明したように、体積ホログラム層に入射する再生波長光の 1 部は体積ホログラム層で回折され、その他の再生波長光は粘着剤層 2 に到達するので、体積ホログラム層と粘着剤層により形成される界面にあっても、ホログラムの再生波長光を反射する所定の屈折率差を有する界面とするとよい。

【0073】粘着剤層 2 は、体積ホログラム層と相違する屈折率を有する粘着剤を使用するか、また、粘着剤の屈折率が低い場合には特開 2000-321960 号記載の高屈折率の粘着付与剤（タッキファイヤー樹脂）を添加して屈折率を調整してもよい。また、透明表面保護層の項で記載した体積ホログラムの再生波長光以下の粒径、例えば平均粒径 300 nm 以下の微粒子を添加してその屈折率を調整してもよい。微粒子としては屈折率を高める微粒子や屈折率を低める微粒子を同様に添加するとよく、微粒子の添加割合は感熱接着剤層に対して 1 重量%~80 重量%の割合であり、多過ぎると被着体との接着性が低下するので好ましくない。

【0074】粘着剤としてはアクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、またはこれらの共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、天然ゴム、カゼイン、ゼラチン、ロジンエステル、テルペン樹脂、フェノール系樹脂、スチレン系樹脂、クロマンインデン樹脂、ポリビニルエーテル、シリコン樹脂等が例示され、また、アルファーシアノアクリレート系、シリコン系、マレイミド系、スチロール系、ポリオレフィン系、レゾルシノール系、ポリビニルエーテル系粘着剤が例示される。これらの粘着剤層の厚みとしては、4 μm~30 μm が好ましく、一般的には屈折率は 1.42~1.46 である。

【0075】粘着剤層 2 は、図示しないが、着色層をその層中に含有させるとよく、例えば着色粘着剤層、着色粘着剤層／粘着剤層、粘着剤層／着色層／粘着剤層の積層構成とするとよい。これにより、体積ホログラムの背景色とでき、コントラストに優れるホログラム像とできる。

【0076】着色層としては、着色粘着剤層、印刷層、着色樹脂フィルムが例示される。着色粘着剤層としては透明粘着剤中に着色剤として顔料、染料の単独、または混合物を含有させたものである。顔料または染料は、体積ホログラム転写箔の項で説明したものが同様に使用でき、粘着剤層中に 1 重量%~40 重量%、好ましくは 1

0重量%～30重量%含有させるとよく、着色された粘着剤層の膜厚は $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ に塗布形成されるとよい。着色された粘着剤層は、O. D. 値が1.5以上、好ましくは1.9以上であり、また、ホログラム層の透過光を50%以上、好ましくは80%以上吸収するものとする。これによりコントラストに優れるホログラム画像とできる。

【0077】印刷層としては、印刷インキを使用したベタおよび/または文字パターンからなる印刷層であり、それ自体で粘着剤層上に転写形成できるものである。

【0078】また、着色樹脂フィルムとしては、透明プラスチックフィルムに着色剤を含有した着色樹脂フィルム、また、透明プラスチックフィルム上に着色層を設けたものが例示される。

【0079】上記のごとく、着色層として透過光を吸収するものとする場合には、透明表面保護層と体積ホログラム層との間に所定の屈折率差を有する界面を設けるとよい。

【0080】次に、図1(b)に示す体積ホログラム転写ラベルにおける粘着剤層2'としては、ホログラムを観察する観点からは透明性が要求され、上述した粘着剤2で記載した粘着剤が同様に使用でき、体積ホログラム層、透明表面保護フィルムとの接着性の観点から適宜選択されるとよい。粘着剤層2'は、透明表面保護フィルム上に粘着剤層2と同様に塗布形成された後、体積ホログラム層上に透明表面保護フィルムと共にラミネートされるとよい。

【0081】粘着剤層2'における屈折率としては、体積ホログラム層と所定の屈折率差となるように組成等を調整して形成するとよく、例えば適宜の屈折率差を有する粘着剤を使用するか、また、粘着剤の屈折率が低い場合には特開2000-321960号記載の高屈折率の粘着付与剤(タッキファイヤー樹脂)を添加して屈折率を調整してもよい。また、上述の透明表面保護層の項で記載したように体積ホログラムの再生波長光以下の粒径、例えば平均粒径 $300\text{nm}$ 以下の微粒子を添加して透明性を維持するとともに、体積ホログラム層と所定の屈折率差となるようにその屈折率を調整するとよい。微粒子の添加割合は粘着剤に対して1重量%～80重量%の割合であり、多過ぎると接着性が低下するので好ましくない。

【0082】粘着剤層2'上に設けられる透明表面保護フィルム4は、体積ホログラム転写箔の項で説明した透明表面保護フィルムと同様であり、また、透明表面保護フィルム、粘着剤層2'、体積ホログラム層のそれぞれの界面における屈折率差は、そのいずれかが所定の屈折率差となるように設定されればよい。

【0083】図1(a)に示す体積ホログラム転写箔の作製方法の一例を示す。

(1) 離型フィルム/(2)の感光材料からなるホログ

ラム形成用材料層/離型フィルムの第1積層体

(2) 基材/透明表面保護層の第2積層体

(3) 感熱接着剤層/剥離シートの第3積層体を別々に作製する。

【0084】第1積層体のホログラム形成用材料層に体積ホログラム記録-加熱処理を行なった後、離型フィルムを剥離し、露出した体積ホログラム層面に第2積層体を透明表面保護層側からラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/離型フィルムを作製する。

【0085】次いで、体積ホログラムを紫外線照射して定着処理した後、離型フィルムを剥離し、その剥離面に第3積層体を接着剤層側からラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/感熱接着剤層/剥離シートからなる体積ホログラム転写箔が作製される。

【0086】図1(a)に示す体積ホログラム転写ラベルの作製方法の一例を示す。

(1) 離型フィルム/(1)の感光材料からなるホログラム形成用材料層/離型フィルムの第1積層体

(2) 透明表面保護フィルム/粘着剤層の第2積層体

(3) 粘着剤層/剥離シートの第3積層体

を別々に作製する。

【0087】第1積層体のホログラム形成用材料層に体積ホログラム記録-紫外線照射-加熱処理を行なった後、離型フィルムを剥離し、露出したホログラム層面に第2積層体を粘着剤層側からラミネートし、透明表面保護フィルム/粘着剤層/体積ホログラム層/離型フィルムを作製する。

【0088】次いで、離型フィルムを剥離し、その剥離面に第3積層体を粘着剤層側からラミネートし、透明表面保護フィルム/粘着剤層/体積ホログラム層/粘着剤層/剥離シートからなる体積ホログラム転写ラベルが作製される。

【0089】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、予め、貼る対象やその部分の形状に合わせて切断しておく。また、剥離シートを伴うときは、剥離性シート以外の部分に切れ目を入れておくことにより、大きいサイズや巻き取った形のラベルから、所定の形状の個々のラベルを取り出して、貼る対象に適用することができる。剥離性シート以外の部分のみに切れ目を入れておくには、ラベルの上面側から打ち抜き刃を剥離性シートの厚み分を残したストロークにより上下動させればよい。また、所定の形状の個々のラベルを残して、隣接するラベルとの間の剥離性シート以外の各層を除去しておいてもよい。この場合、剥離性シートの境界部に、個々のラベルを分離可能とするミシン目を施しておいてもよい。

【0090】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体が適用される被着体としては、紙、合成紙、合成樹脂や金属からなるフィルムやシートであることができ、受験票の如きシート状、またIDカードのようなカード形状、

また、パスポートのような小冊子等さまざまな形態をとることができる。また、写真が被着体上に貼着する糊は、写真を剥離しえない接着強度を有するものであり、一般的な澱粉のり、合成のりである。

【0091】被着体の一部をなす写真は、銀塩を代表とする公知の写真材料、昇華転写画像等であり、必ずしも顔を写した画像である必要はなく、指紋、掌紋等の個人を特定できる部分を表示する画像であつてもよい。また、情報欄としては、その証明書がスポーツ大会等の証明書である場合には、数字、文字等が印刷やサーマルヘッドやインクジェットによる単色、またはカラー表示により表示され、会場名、選手か否か、所属等の資格表 \*

・ポリメチルメタクリレート系樹脂 (分子量 200, 000)

・・・ 500 重量部

・ 3, 9-ジエチル-3'-カルボキシルメチル-2, 2'-チアカルボシアニン沃素塩

・・・ 5 重量部

・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

・・・ 60 重量部

・ 2, 2-ビス [4- (アクリロキシジエトキシ) フェニル] プロパン

・・・ 800 重量部

・ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル

・・・ 800 重量部

からなる体積ホログラム記録材料を、乾燥膜厚  $10\mu\text{m}$  となるようにグラビアコートにて塗工し、塗工面に表面離型処理 PET フィルム (「SP-PET」 $50\mu\text{m}$ 、東セロ (株) 製) をラミネートし、第 1 の積層体を作製した。

【0094】(基材/透明表面保護層の第 2 積層体) PET フィルム {東レ (株) 製、ルミラー T-60、厚み  $50\mu\text{m}$ } 上に、透明表面保護層として、ポリビニリデンフルオライドの N-メチルピロリドン 5% 溶液をスライドダイを使用して乾燥膜厚  $2\mu\text{m}$  となるように均一塗布し、第 2 積層体を作製した。得られた透明表面保護層の屈折率は 1.42 であった。

【0095】(感熱接着剤層/剥離シートの第 3 積層体) 表面離型性 PET フィルム (「SP-PET」 $50\mu\text{m}$ 、東セロ (株) 製) 上に、感熱接着剤 (EC2000、中央理化 (株) 製) を乾燥膜厚  $2\mu\text{m}$  で塗布し、第 3 積層体を作製した。

【0096】(体積ホログラム転写箔の作製) 第 1 の積層体に  $514\text{nm}$  の波長のレーザー光を用いてリップマンホログラムを記録し、 $100^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱した後、一方の離型フィルムを剥離し、その剥離面に第 2 積層体をその透明表面保護層側から  $80^\circ\text{C}$  でラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/離型フィルムの積層構成とした。

【0097】得られた積層構成に、高圧水銀灯を使用して  $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射量でホログラムを定着処理した後、離型フィルムを剥離し、その剥離面に第 3 積層体をその感熱接着剤側から  $100^\circ\text{C}$  でラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/感熱接着剤

\* 示、更に主催者による追記事項等を表示しうるものである。

【0092】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0093】(実施例 1)・・・図 1 (a) に示す体積ホログラム転写箔の作成

(離型フィルム/(2) の感光材料からなるホログラム形成用材料層/離型フィルムの第 1 積層体)

表面離型性 PET フィルム {東レ (株) 製、ルミラー T-60、厚み  $50\mu\text{m}$ } 上に、ホログラム形成材料として、下記組成

層/剥離シートの本発明の体積ホログラム転写箔を作製した。

【0098】得られた体積ホログラム転写箔を、その剥離シートを剥離した後、 $120\sim 140^\circ\text{C}$  でポリ塩化ビニルカード上にラミネートし、その後、基材を剥離し、体積ホログラム層を積層したポリ塩化ビニルカードとした。回折効率は 65% であった。

【0099】(体積ホログラム層における屈折率の測定) 上記で使用した第 1 の積層体と同じ積層体に対して、ホログラム記録しないで、高圧水銀灯を使用して  $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射量で処理し、体積ホログラム層における屈折率を測定したところ、1.52 であった。

【0100】(屈折率差) 透明表面保護層の屈折率は 1.42、体積ホログラム層の屈折率は 1.52 であり、所定の屈折率差を有するものであった。

【0101】(体積ホログラムの複製) ポリ塩化ビニルカードにおける体積ホログラム層上の透明表面保護層表面に、上記で作製した第 1 積層体を複製材料としてその一方の離型フィルムを剥離して密着させ、複製材料側から上記と同様に  $514\text{nm}$  の波長のレーザー光を使用して体積ホログラムを複製した。

【0102】複製材料をポリ塩化ビニルカード上から剥離し、そのホログラム像を観察したところ、外観上、不要な干渉縞が多数記録されており、回折効率約 30% であり、暗く、複製品として使用できないものであった。

【0103】(実施例 2) 下記の第 2 積層体を用意した。

(基材/透明表面保護層の第 2 積層体) PET フィルム

{東レ(株)製、ルミラーT-60、厚み50 $\mu$ m}上\* \*に、下記組成

- ・ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET30;日本化薬(株)製)  
     . . . 4重量部
- ・酸化チタン(TTO51(C);石原産業(株)製) . . . 10重量部
- ・分散剤(ディスパービック163;ビッケミー・ジャパン(株)製)  
     . . . 2重量部
- ・光開始剤(イルガキュアー184;日本チバガイギー(株)製)  
     . . . 0.2重量部
- ・メチルイソブチルケトン  
     . . . 37重量部

の塗液を、スライドダイを使用して乾燥後膜厚1 $\mu$ mとなるように均一にコートした。

【0104】得られた塗膜にUV照射装置(フュージョンUVシステムジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて1000mJ/cm<sup>2</sup>(365nm換算)の照射量で硬化させ、透明表面保護層として第2積層体を作製した。透明表面保護層における屈折率は1.83であった。

【0105】(体積ホログラム転写箔の作製)実施例1で作製した第1の積層体に514nmの波長のレーザー光を用いてリップマンホログラムを記録し、100℃、10分間加熱した後、一方の離型フィルムを剥離し、その剥離面に上記で作製した第2積層体をその透明表面保護層側から100℃でラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/離型フィルムの積層構成とした。

【0106】得られた積層構成に、高圧水銀灯を使用して2500mJ/cm<sup>2</sup>を照射してホログラムを定着処理した後、離型フィルムを剥離し、その剥離面に第3積層体をその感熱接着剤側から100℃でラミネートし、基材/透明表面保護層/体積ホログラム層/感熱接着剤層/剥離シートの本発明の体積ホログラム転写箔を作製した。

【0107】得られた体積ホログラム転写箔を、その剥離シートを剥離した後、120~140℃でポリ塩化ビニルカード上にラミネートし、そして、基材を剥離し、体積ホログラム層を積層したポリ塩化ビニルカードとし※

- ・アクリル系粘着剤(ニッセツPE-118、日本カーバイド工業(株)製)  
     . . . 50重量部
- ・架橋剤(ニッセツCK-101、日本カーバイド工業(株)製)  
     . . . 2重量部
- ・酸化チタン(TTO51(C);石原産業(株)製) . . . 50重量部
- ・メチルエチルケトン . . . 15重量部
- ・トルエン . . . 7重量部
- ・酢酸エチル . . . 7重量部

の塗液をコンマコーターを使用して均一に塗布し、乾燥膜厚20 $\mu$ mの透明粘着剤層を形成した。粘着剤層の屈折率は2.06であった。また、使用まで、粘着剤層を離型PETフィルム(SPPET-O3、東セロ(株)製)を貼着し、保護した。

【0113】(粘着剤層/剥離シートの第3積層体)表 50

10※た。回折効率は67%であった。

【0108】(屈折率差)透明表面保護層の屈折率は1.83、体積ホログラム層の屈折率は1.52であり、それぞれの界面は、所定の屈折率差を有するものであった。

【0109】(体積ホログラムの複製)ポリ塩化ビニルカードにおける体積ホログラム層上の透明表面保護層表面に、上記で作製した第1積層体を複製材料としてその一方の離型フィルムを剥離して密着させ、複製材料側から514nmの波長のレーザー光を使用して体積ホログラムを複製した。

【0110】複製材料をポリ塩化ビニルカード上から剥離し、そのホログラム像を観察したところ、外観上、不要な干渉縞が多数記録されており、また、全体的にモヤが記録された。回折効率約30%であり、暗く、複製品として使用できないものであった。

【0111】(実施例3)・図1(b)に示す体積ホログラム転写ラベルの作成

第1積層体として、離型PETフィルム/ホログラム形成用材料層(膜厚15 $\mu$ m)/離型PETフィルムとして市販されている「オムニデックス801、デュポン社製」を用意した。

【0112】(透明表面保護フィルム/粘着剤層の第2積層体)易接着処理PETフィルム{東洋紡(株)製、A4100、厚み50 $\mu$ m、屈折率1.51}上に、下記組成

面離型性PETフィルム(「SPPET-O3」50 $\mu$ m、東セロ(株)製)上に、上記第2積層体で作製した粘着剤塗液をコンマコーターを使用して均一に塗布し、乾燥膜厚20 $\mu$ mの粘着剤層を形成した。なお、使用まで、粘着剤層に、第2積層体における基材よりも易剥離性の表面離型性PETフィルム(「SPPET-O1」

東セロ（株）製）を貼着し、保護した。

【0114】（体積ホログラム転写箔の作製）第1の積層体に514nmの波長のレーザー光を用いてリップマンホログラムを記録した後、高圧水銀灯を使用して200mJ/cm<sup>2</sup>露光、次いで140℃、15分間加熱した。ホログラム記録しないで、硬化させた体積ホログラム層における屈折率は1.52であった。

【0115】次いで、一方の離型フィルムを剥離し、その剥離面に第2積層体をその粘着剤側からラミネートし、透明表面保護フィルム／粘着剤層／体積ホログラム層／離型フィルムの積層構成とした。

【0116】さらに、離型フィルムを剥離し、その剥離面に第3積層体をその粘着剤層側からラミネートし、透明表面保護フィルム／透明表面保護層／体積ホログラム層／粘着剤層／剥離シートの本発明の体積ホログラム転写箔を作製した。

【0117】得られた体積ホログラム転写箔を、その剥離シートを剥離した後、ポリ塩化ビニルカード上にラミネートし、体積ホログラム層を積層したポリ塩化ビニルカードとした。回折効率は65%であった。

【0118】（屈折率差）透明表面保護フィルムの屈折率は1.51、粘着剤層の屈折率は2.06、体積ホログラム層の屈折率は1.52であり、所定の屈折率差を有するものであった。

【0119】（体積ホログラムの複製）体積ホログラム\*

\*層を積層したポリ塩化ビニルカードにおける透明表面保護フィルム表面に、上記で作製した第1積層体を複製材料としてその一方の離型フィルムを剥離して密着させ、複製材料側から514nmの波長のレーザー光を使用して体積ホログラムを複製した。

【0120】複製材料をポリ塩化ビニルカード上から剥離し、そのホログラム像を観察したところ、外観上、不要な干渉縞が多数記録されており、全体的にモヤが記録された。また、回折効率約30%であり、暗く、複製品として使用できないものであった。

【0121】

【発明の効果】本発明の偽造防止体積ホログラム積層体は、これをもとにして体積ホログラムを複製しようとしても、不要な干渉縞を形成でき、また、明るい体積ホログラム記録を不可能とするので、偽造を容易に、かつ確実に防止できるものである。

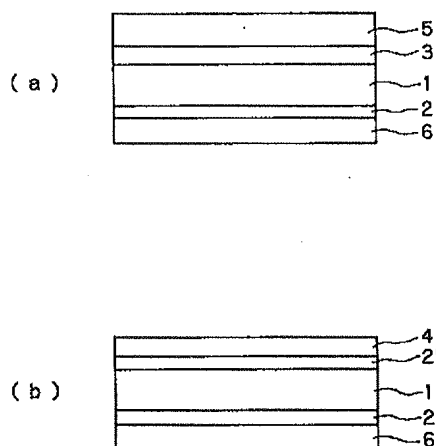
【図面の簡単な説明】

【図1】（a）、（b）は、本発明の偽造防止体積ホログラム積層体の一例をその断面図で説明するための図である。

【符号の説明】

1は体積ホログラム層、2は接着層、3は透明表面保護層、4は透明表面保護フィルム、5は基材、6は剥離シートである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2C005 HA04 HB01 HB02 HB10 JB08  
2K008 AA13 CC00 DD13 DD14 EE04  
FF03 FF17 GG01 HH02  
4F100 AK01A AK25 AK42 AK53  
AR00A AT00A BA04 BA07  
BA10A CA23A CA23D GB71  
HB08B HB31 JL12D JL13D  
JN01A JN06C JN18C JN30  
YY00C